


 ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: **2012120148/07, 15.05.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**15.05.2012**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **15.05.2012**(45) Опубликовано: **20.11.2013** Бюл. № 32(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **SU 1746827 A1, 10.02.1997. RU 2227396 C2,**  
**20.04.2004. CA 768062 A, 26.09.1967. US**  
**4891192 A, 02.01.1990.**

Адрес для переписки:

**620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,**  
**УрФУ, Центр интеллектуальной**  
**собственности, Т.В. Маркс**

(72) Автор(ы):

**Волкович Владимир Анатольевич (RU),**  
**Васин Борис Дмитриевич (RU),**  
**Мальцев Дмитрий Сергеевич (RU),**  
**Александров Денис Евгеньевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное**  
**образовательное учреждение высшего**  
**профессионального образования**  
**"Уральский федеральный университет имени**  
**первого Президента России Б.Н. Ельцина"**  
**(RU)****(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к области переработки облученного ядерного топлива, в частности к пироэлектрохимической технологии переработки облученного ядерного топлива, к выделению электроположительных продуктов деления из технологических расплавов. Выделение электроположительных продуктов деления из расплавов хлоридов щелочных металлов происходит посредством химического восстановления электроположительных продуктов деления на

металлическом молибдене. Выделение части электроположительных продуктов деления (циркония и ниобия) проходит по обменному механизму с образованием диоксидов циркония и ниобия. Молибден, перешедший в расплав, удаляют в виде пентахлорида молибдена барботированием газообразного хлора через солевой расплав. Изобретение позволяет обеспечить высокий процент извлечения электроположительных продуктов деления, реализацию более простой аппаратной схемы, удешевление процессов переработки ядерного топлива. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 499 306 C1

RU 2 499 306 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012120148/07, 15.05.2012**

(24) Effective date for property rights:  
**15.05.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **15.05.2012**

(45) Date of publication: **20.11.2013 Bull. 32**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,  
Tsentrl intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Volkovich Vladimir Anatol'evich (RU),  
Vasin Boris Dmitrievich (RU),  
Mal'tsev Dmitrij Sergeevich (RU),  
Aleksandrov Denis Evgen'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij  
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

## (54) METHOD OF CLEANING IRRADIATED NUCLEAR FUEL

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: separation of electropositive fission products from fission of alkali metal chlorides is carried out by chemically reducing the electropositive fission products on molybdenum metal. Separation of a portion of the electropositive fission products (zirconium and niobium) is carried out based on an exchange mechanism to form

zirconium and niobium dioxides. Molten molybdenum is removed in form of molybdenum pentachloride by bubbling chlorine gas through the salt melt.

EFFECT: invention provides high percentage of extraction of electropositive fission products, a simple apparatus scheme, cheap process of treating nuclear fuel.

2 cl

Настоящее изобретение относится к области создания неводных методов переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), наиболее перспективными из которых являются пироэлектрохимические процессы, осуществляемые в расплавленных смесях хлористых солей. Технология селекции компонентов ОЯТ во многом зависит от типа топлива (оксидное, металлическое, нитридное) и способа его растворения в солевых расплавах на основе различных смесей хлоридов лития, натрия и калия. Так используемое практически во всех энергетических ядерных реакторах оксидное топливо растворяют, как правило, посредством хлорирования газообразным хлором, получая в результате исходный технологический расплав состава: растворитель +  $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{UCl}_4)$  +  $\text{PuCl}_3(\text{PuCl}_4)$  + хлориды продуктов деления (ПД) и трансплутониевых элементов (ТПЭ). Одной из важнейших технологических задач является извлечение из таких расплавов электроположительных продуктов деления (рутения, родия, палладия, ниобия, циркония) с целью очистки от них урана и плутония и получения на последующих технологических операциях качественного уран-плутониевого продукта.

Анализ уровня техники в данной области свидетельствует о наличии разных способов извлечения электроположительных ПД (Ru, Rh, Pd, Nb, Zr) из хлоридных урансодержащих расплавов, например:

1. Васин Б.Д., Иванов В.А., Распопин С.П. О взаимодействии сплавов на основе цинка с уран- и цирконийсодержащими хлоридными расплавами. - Расплавы, 1997, №2, с.47-50.

Показана возможность достаточно глубокого избирательного извлечения циркония (до остаточных концентраций, составляющих тысячные доли масс %) из расплава  $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{э.кв.}} + \text{UCl}_3 + \text{ZrCl}_4$  в жидкий сплав на основе цинка (Zn-U). Достигнутые коэффициенты разделения урана и наиболее близкого к нему по электрохимическим свойствам циркония составляют порядка  $10^3$ . Существенным недостатком при переработке оксидного топлива является необходимость предварительного перевода U(VI) в U(III), что зачастую усложняет технологическую схему.

2. Бычков А.В., Вавилов С.К., Скиба О.В. Пироэлектрохимическая переработка облученного уран-плутониевого оксидного топлива для реакторов на быстрых нейтронах. - Сб. трудов ГНЦ НИИАР «Замкнутый топливный цикл: пироэлектрохимия, технология виброуплотнения, ТВЭЛы». Димитровград, 1994, вып.1, с.13-20.

Показана возможность очистки урана и плутония от Ru, Rh, Pd, Nb, Zr за счет их извлечения из оксигалогенидных систем, получаемых после растворения отработавшего оксидного топлива его хлорированием. При этом на катоде совместно с диоксидом урана электрохимически выделяются металлические Ru, Rh, Pd. Одновременно в катодный осадок диоксида урана переходят химическим путем (по обменным реакциям) оксиды ниобия и циркония. Существенным недостатком данного метода является сложная система управления процессом электролиза с выделением на катоде большого (25%) количества урана в виде диоксида.

Наиболее близким к заявленному техническому решению, является способ очистки ядерного топлива на основе диоксида урана (GP patent №1084340 «Process for the Purification of Nuclear Fuels»), растворенного в расплаве хлоридов щелочных. В качестве восстанавливающего агента используется газообразный водород при низкой скорости его подачи в расплав. Осаждение диоксида урана проводят в две или более стадии. На первой стадии в виде диоксида осаждается около 1% урана, при этом продукт осаждения также содержит электроположительные продукты деления. Таким

образом проходит очистка оставшегося в расплаве урана от Ru, Rh, Pd, Nb, Zr.

Основными недостатками данного метода является применение газообразного водорода, который в смеси с кислородом воздуха может давать взрывоопасную смесь, в связи с чем возникает необходимость соблюдения определенных мер безопасности.

Задача, на решение которой направлено заявляемое изобретение, заключается в создании способа очистки облученного ядерного топлива в хлоридных расплавах, содержащих продукты растворения оксидного топлива посредством хлорирования, путем поэтапного извлечения электроположительных продуктов деления, отличающийся тем, что извлечение электроположительных продуктов деления осуществляют путем погружения в расплав пластины металлического молибдена и ее выдержки в контакте с расплавом в течение 2-5 часов, с последующей очисткой расплава от растворившегося молибдена.

Сущность предлагаемого способа состоит в контактировании технологического расплава на основе хлоридов щелочных металлов, содержащего продукты растворения облученного оксидного топлива посредством хлорирования, с металлическим молибденом, погруженным в расплав в виде пластины. Металлический молибден восстанавливает часть урана(VI) до  $UO_2$ , совместно с этим происходит восстановление ионов рутения(III), родия(III) и палладия (II) до металлического состояния. Ниобий и цирконий, имеющие очень высокое сродство к кислороду, переходят в твердую фазу чисто химическим путем по обменной реакции с  $UO_2$  в виде оксидных соединений.

Образующийся в расплаве в ходе окислительно-восстановительных реакций молибден(III) удаляется за счет перевода его в летучее соединение молибдена ( $MoCl_5$ ) при обработке расплава хлором.

Итогом этих операций является очистка делящихся материалов (урана и плутония), находящихся в расплаве, от электроположительных ПД.

#### Пример

Взят расплав на основе эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия ( $NaCl-2CsCl$ ), содержащий ионы циркония, ниобия и палладия в различном соотношении при температуре 550°C. Палладий был выбран как самый электроотрицательный элемент из группы платиновых металлов.

В ходе проведения экспериментов масса молибденовой пластинки, введенной в расплав, уменьшалась, и на ней образовывался осадок. Качественный анализ осадка, выполненный на рентгенофлуоресцентном спектрометре, показал наличие в нем, помимо молибдена подложки, урана, циркония, ниобия и палладия. Выделившаяся на молибдене твердая фаза, по всей видимости, представляет собой металлический палладий и оксиды урана, ниобия и циркония.

В таблице приведены результаты проведенных экспериментов, в частности, данные о начальных и конечных концентрациях в солевой фазе урана и имитаторов ПД (Pd, Nb, Zr), а также время контакта расплава с металлическим молибденом.

Взаимодействие хлоридных расплавов, содержащих ионы  $\text{UO}_2^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  и  $\text{Nb}^{\text{V}}$ , с металлическим молибденом при 550°C

Исходное содержание, мас.%				Время контакта $\text{Mo}_{\text{мет}}$ с расплавом, мин	Конечное содержание, мас.%				
U	Zr	Nb	Pd		U	Zr	Nb	Pd	Mo
1.180	1.610	1.740	0.024	120	0.990	1.280	1.390	н.о.	0.032
0.280	0.476	0.407	0.006	244	0.220	0.137	0.137	н.о.	0.269
0.247	0.359	0.331	0.005	26	0.180	0.147	0.145	н.о.	0.080
2.390	0.290	0.250	0	155	1.690	н.о.	н.о.	-	0.223
2.297	0.269	0.220	0	120	1.360	0.023	н.о.	-	0.250
2.391	0.150	0.110	0	300	0.810	0.059	н.о.	-	0.552

н.о. - не обнаружено.

В ходе протекающих реакций в расплаве образуется  $\text{Mo(III)}$  в виде хлоридного комплекса  $\text{MoCl}_6^{3-}$ , который можно удалить, барботируя через расплав газообразный хлор. После 90 мин барботирования хлором молибден полностью удаляется из расплава в виде летучего соединения  $\text{MoCl}_5$  (частично сконденсировавшегося в верхней холодной части ячейки). Далее расплав в течение 5 минут вакуумируется для удаления растворенного хлора из расплава. Результаты химического анализа замороженного образца расплава свидетельствуют об отсутствии в нем молибдена.

Таким образом, как видно из таблицы, существует принципиальная возможность достаточно глубокой очистки технологических хлоридных расплавов, поступающих со стадии растворения ОЯТ от электроположительных ПД при различном начальном соотношении компонентов в одну стадию.

#### Формула изобретения

1. Способ очистки облученного ядерного топлива в хлоридных расплавах, содержащих продукты растворения оксидного топлива посредством хлорирования, путем поэтапного извлечения электроположительных продуктов деления, отличающийся тем, что извлечение электроположительных продуктов деления осуществляют путем погружения в расплав пластины металлического молибдена и ее выдержки в контакте с расплавом в течение 2-5 ч, с последующей очисткой расплава от растворившегося молибдена.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что растворившийся в расплаве молибден удаляют путем продувки расплава газообразным хлором.